

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27209

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) IntCl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/50	MDN			
C 0 8 G 59/68	NKM			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平6-189079

(22) 出願日 平成6年(1994)7月20日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 安倍 哲也

埼玉県与野市上落合1090

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野2291

(54) 【発明の名称】 光重合開始剤、これを含有するエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【目的】 相容性、保存安定性が良好で、透明で硬化性に優れ、硬化塗膜の光沢が良好で、硬化塗膜の臭気が少なく、優れた物性の硬化物を得ることができる新規な光重合開始剤、これを含有する樹脂組成物の提供。

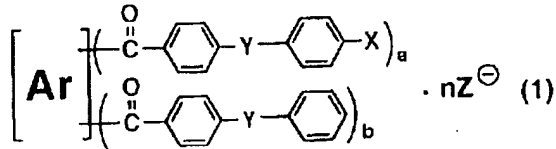
【構成】 カチオン重合物質と特定のスルホニウム塩またはスルホキシニウム塩である光重合開始剤を含有するエネルギー線硬化性組成物。

1

【特許請求の範囲】

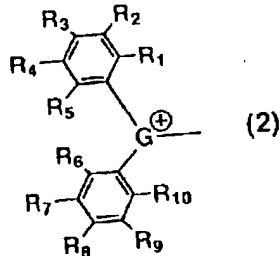
【請求項1】式(1)

【化1】



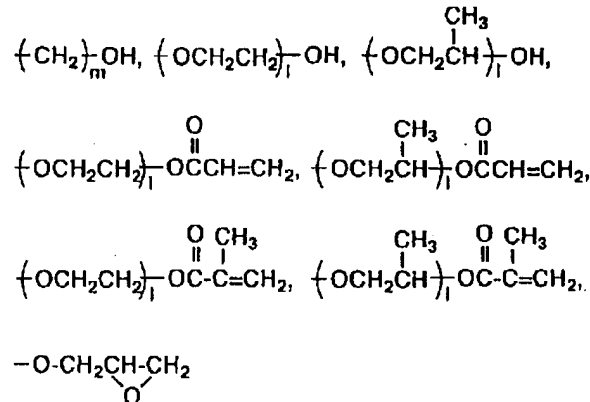
(式中、Xは式(2)で示される基

【化2】



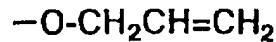
10

*



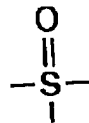
および

【化4】



のいずれかから選択された基である。m及びlは1～5の数であり、Gは、イオウ原子または

【化5】



である。)

Arは1～4価の芳香族基、Yは、

【化6】



または

【化7】

* (R₁ ～ R₁₀は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、C₁ ～ C₁₈の脂肪族基、フェニル基、フェノキシ基、チオフェノキシ基、

【化3】

2

であり、 a は1～4、 b は0または1～3、 $a+b$ は1～4、 n は1～4、 Z は式(3)または式(4)

【化8】



40 【化9】



(式中、Mは、リン原子、ホウ素原子、ヒ素原子またはアンチモン原子であり、Qはハロゲン原子であり、pは4～6の整数である。)で示される。)で示されるスルホニウム塩またはスルホキソニウム塩。

【請求項2】前記式(1)で示されるスルホニウム塩またはスルホキシニウム塩からなる重合開始剤

【請求項3】カチオン重合性物質（A）と請求項1記載の光重合開始剤（B）を含有することを特徴とするエネ

※50 ルギー線硬化性組成物。

3

【請求項4】請求項2記載の組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な特定な構造を有するスルホニウム塩またはスルホキシニウム塩、それらからなる光重合開始剤、これを含むエネルギー線の照射により硬化が可能なエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】光重合性組成物は印刷インキ、塗料、コーティング、液状レジストインキ等の分野において、省エネルギー、省スペース、無公害性等の要請から盛んに研究され、実用化が検討されてきた。しかしこれらの研究の大部分は二重結合のラジカル重合反応に基づくものであった。カチオン重合性物質、例えばエポキシ樹脂は、物性的には優れた材料であるが光重合をさせることは困難で、今までアクリル変性することにより二重結合を導入した材料が主に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】光によりエポキシ樹脂を硬化されるのに、例えば米国特許第3794576号には感光性芳香族ジアゾニウム塩を光重合開始剤として使用し光照射により光重合開始剤を分解し、ルイス酸を放出することによりエポキシ樹脂を重合する方法が提案されている。しかしながら芳香族ジアゾニウム塩は光分解によりルイス酸と同時に窒素ガスを放出し、そのためにエポキシ樹脂の膜厚が15μ以上になると塗膜が発泡し、厚塗りの用途には適さない。更に、又、エポキシ樹脂との混合物は光が存在しない時でも、徐々に硬化が進行する等、保存安定性に問題があり、一液性の組成物とはなりえない。上記のジアゾニウム塩系開始剤の欠点を克服すべく、種々検討がなされ、厚塗り性及び保存安定性の改良された技術として芳香族スルホニウム塩系や芳香族ヨードニウム塩系開始剤及びそれらを含む硬化性樹脂組成物が特公昭52-14278号公報、特公昭52-14277号公報、特開昭54-53181号公報、特公昭59-19581号公報等に開示されている。しかしながら、これらの芳香族オニウム塩を含む組成物はジアゾニウム塩に比較し硬化性が乏しいという欠点を有し、又芳香族スルホニウム塩の場合は、硬化

4

物の臭気が問題となっていた。かかる欠点を克服すべく、特開昭56-55420号公報等に、特定の基を有する芳香族スルホニウム塩が提案されている。しかし、上記の欠点は、いくらか解消されるものの十分ではない。又、光重合性組成物の使用される分野が拡大するにつれて、市場の要求に対応するために、新規な光重合開始剤、それを含む組成物の提供は重要である。

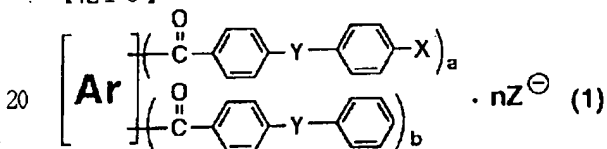
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、新規な光重合開始剤を開発し、これを用いた組成物は、保存安定性、相容性、硬化性に優れ、その硬化物は臭気が少ないエネルギー線硬化性組成物を提供することに成功した。すなわち、本発明は、

【0005】(1)式(1)

【0006】

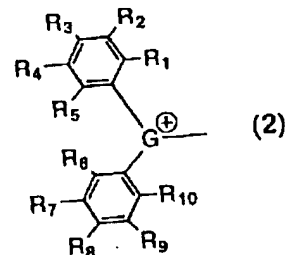
【化10】



【0007】(但し、式中Xは下記の式(2)で表される基

【0008】

【化11】

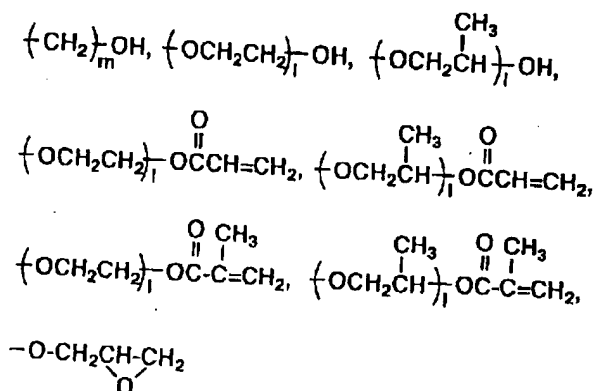


【0009】(R₁～R₁₀は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、C₁～C₁₈の脂肪族基、フェニル基、フェノキシ基、チオフェノキシ基、

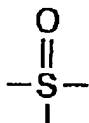
【0010】

【化12】

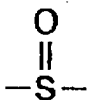
6


$$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$$

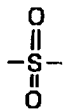
【化14】



【化15】



【化16】



【化17】



【化18】



20 【0023】本発明で用いるカチオン重合性物質(A)としては、例えば、エポキシ樹脂、スチレン、ビニルエーテル等のカチオン重合性ビニル化合物、更にはスピロオルソエステル、ビシクロオルソエステル、スピロオルソカーボナートのような環状エーテル類が挙げられる。エポキシ樹脂としては、従来、公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、更にはエポキシド単量体類、エピサルファイド単量体類が挙げられる。ここで、芳香族エポキシ樹脂として例示すれば、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール

30 またはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルであって、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール化合物またはビスフェノール化合物のアルキレンオキサイド(例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等)付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル類、ノボラック型エポキシ樹脂類(例えば、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノール・ノボラック型エポキシ

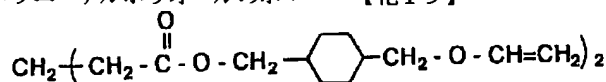
40 樹脂等)、トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等が挙げられる。また、脂環式エポキシ樹脂として、具体的な例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノール、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-5,5-スピロ-3,4-エポキシシクロヘキサノン-メタジオキサン、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、EHPE-3150(ダイセル化学工業株式会社製、脂環式エポキシ樹脂、軟化点71℃)等が挙げられる。更に脂肪族エポキシ樹脂の例と

7

しては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテルがあり、その代表例としては、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールアロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイ

10

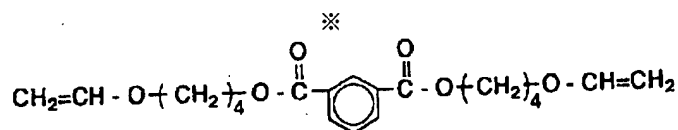
* リグリシジルエーテルが挙げられる。更にエポキシド単量体類の例としては、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル等が挙げられる。カチオン重合性ビニル化合物としては、例えば、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメチロールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、【0024】
【化19】



【0025】及び

【0026】

※【化20】



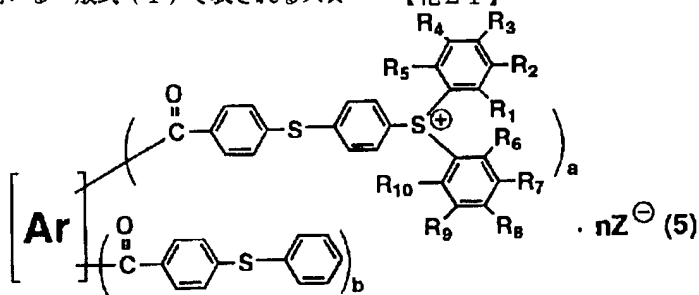
【0027】等が挙げられる。また、これらカチオン重合性有機材料は単独でも2種以上の混合物でもかまわない。

【0028】本発明で用いる一般式(1)で表されるス★

★ルホニウム塩またはスルホキシニウム塩としては、例えば一般式(5)で表されるスルホニウム塩

【0029】

【化21】

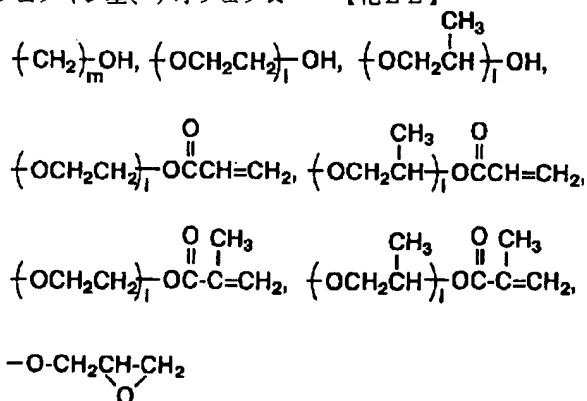


【0030】(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{10}$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ の脂肪族基、フェニル基、フェノキシ基、チオフェノ

☆キシ基、

【0031】

【化22】

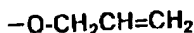


または

◆50◆【0032】

9

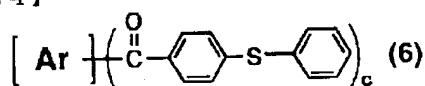
【化23】



【0033】のいずれかから選択された基である。m及び1は1～5の数であり、Arは1～4個の芳香族基であり、aは1～4、bは0または1～3、a+bは1～4、nは1～4、Zは前記式(3)または式(4)で示される。)を酸化することによって得ることができる。一般式(5)で表されるスルホニウム塩は、
1)出発原料として式(6)で表されるジフェニルスルフィド系化合物

【0034】

【化24】

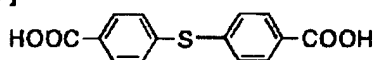


【0035】(但し、式中Cは1～4、Arは1～4個の芳香族基である。)と置換または非置換ジフェニルスルホキシド化合物を公知のスルホニウム塩の生成反応を利用する方法(以下1)法という)、2)相当する置換及び非置換のスルホニウム塩をあらかじめ合成し、その後、置換基を変換、導入する方法(以下2)法という)のいずれかにより合成することができる。

【0036】先ず1)法を具体的に説明すると式(6)で表されるジフェニルスルフィド系化合物(具体的な例としては、安息香酸、o-メチル安息香酸、m-メチル安息香酸、p-メチル安息香酸、3,5-ジメチル安息香酸、p-エチル安息香酸、p-ブチル安息香酸、o-メチルカルボニルオキシ安息香酸、p-メチルオキシカルボニル安息香酸、o-クロル安息香酸、m-クロル安息香酸、p-クロル安息香酸、2,4-ジクロル安息香酸、o-フルオロ安息香酸、m-フルオロ安息香酸、2,4-ジフルオロ安息香酸、p-メトキシ安息香酸、o-ベンゾイル安息香酸、p-フェニル安息香酸、ナフタリン-2-カルボン酸、p-フェニルチオ安息香酸、o-シアノ安息香酸、p-シアノ安息香酸、p-メチルチオ安息香酸、等の芳香族モノカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ベンゼン-1,2,4-トリカルボン酸、ナフタリン-1,4,5,8-テトラカルボン酸、ナフタリン-2,6-ジカルボン酸、ナフタリン-2,3-ジカルボン酸

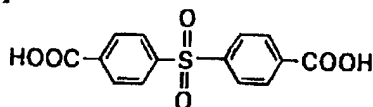
【0037】

【化25】



【0038】

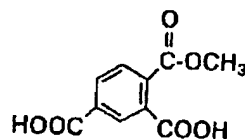
【化26】



10

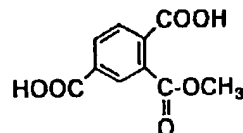
【0039】

【化27】



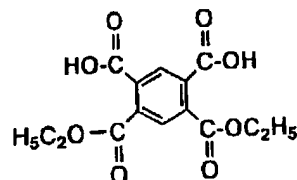
【0040】

【化28】



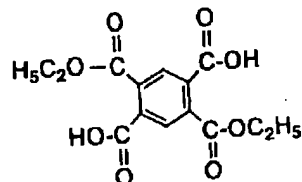
【0041】

【化29】



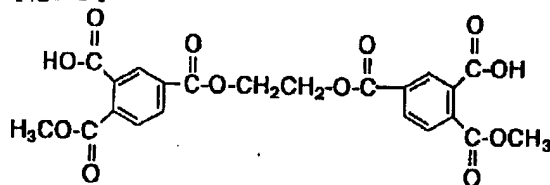
【0042】

【化30】



【0043】

【化31】



【0044】等の芳香族ポリカルボン酸等の芳香族カルボン酸化合物とジフェニルスルフィドを反応することにより得ることができる。反応溶媒としてアルキルスルホン酸(例えば、メタンスルホン酸等)に無水リン酸を溶解させたものを用いるのが好ましく、反応温度は、常温～130℃が好ましい。反応時間は0.5～15時間が好ましい。前記芳香族カルボン酸化合物中のカルボン酸1当量に対して、ジフェニルスルフィドを約1モル反応させるのが好ましい。)と置換または非置換ジフェニルスルホキシド化合物(例えば、ジフェニルスルホキシド、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、2,2'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、3,

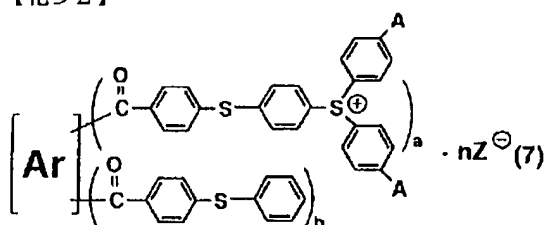
11

3'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、4, 2'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジブロムジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホキシド、2, 2'-ジクロロジフェニルスルホキシド、2, 2', 4, 4'-テトラクロロジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジメチルフェニルスルホキシド、4, 4'-ジエチルジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジメトキシシフェニルスルホキシド、4-メチルチオジフェニルスルホキシド、4-フェニルチオジフェニルスルホキシド、4-フェニルカルボニルジフェニルスルホキシド、4-ベンゾイルオキシジフェニルスルホキシド等)を公知の方法、例えば脱水剤(例えば、五酸化リン、濃硫酸、無水酢酸等)中で、常温~150℃で縮合反応を行ない、次いで、これらの反応液を式(3)又は式(4)(例えば、NaSbF₆、NaPF₆、NaAsF₆、NaBF₄、NaSbF₆OH、KSbF₆、KPF₆、KAsF₆、KSbF₆OH等)の水溶液に滴下し、スルホニウム塩を得ることができる。

【0045】2)法を具体的に説明すると、1)法で合成したスルホニウム塩、例えば式(7)

【0046】

【化32】



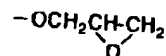
【0047】(但し、式中、Arは1~4価の芳香族基、Aはハロゲン原子、aは1~4、bは0または1~3、a+bは1~4、nは1~4、Zは前記式(3)または式(4)で示される。)で示される化合物等のハライド化合物を公知の方法、例えば塩基性化合物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等)の存在下、大過剰のモノ又ポリアルコール類(例え

12

ば、メタノール、エタノール、カルビトール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 4-ブタンジオール、グリシドール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アリルアルコール等を室温~150℃で、必要に応じて、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤の存在下反応させることにより、前記ハライド化合物のハライド部が例えば、

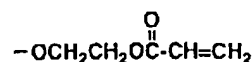
【0048】

【化33】



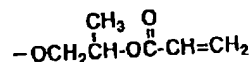
【0049】

【化34】



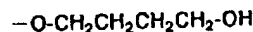
【0050】

【化35】



【0051】

【化36】

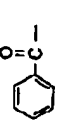
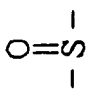
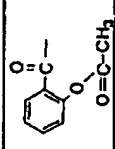
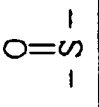
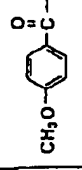
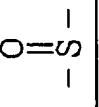
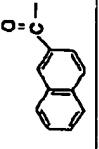
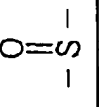

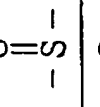
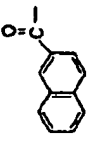
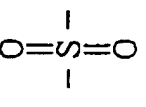


【0052】等の置換基に変換されたスルホニウム塩を得ることができる。この様にして得たスルホニウム塩を酸化剤(例えば、過酸化水素や過酸化ナトリウム等)を用いて、0~30℃で反応させることにより得ることができる。必要に応じて有機溶剤類(例えば、ジクロロメタン、アセトン、ブチロラクトン、酢酸等)を用いることもできる。

【0053】一般式(1)で示される化合物の代表例としては表1~表3の化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0054】

【表1】

No.	Ar	a	b	Z [⊖]	X		Y	n
					G [⊕]	R ₁ ~ R ₁₀		
1		1	0	PF ₆ [⊖]	-S [⊕] -	R ₁ ~ R ₁₀ = H		1
2		1	0	SbF ₆ [⊖]	-S [⊕] -	R ₁ ~ R ₁₀ = H		1
3		1	0	PF ₆ [⊖]	-S [⊕] -	R ₁ ~ R ₁₀ = H		1
4		1	0	SbF ₆ [⊖]	-S [⊕] -	R ₁ ~ R ₁₀ = H		1
5		1	0	PF ₆ [⊖]	-S [⊕] -	R ₁ ~ R ₁₀ = H		1
6		1	0	SbF ₆ [⊖]	-S [⊕] -	R ₁ ~ R ₁₀ = H		1

【0055】

* * 【表2】

No.	Ar	a	b	Z ⁻	X		Y	n
					G ⁺	R ₁ ~ R ₁₀		
7		1	0	SbF ₆ [⊖]	$\text{O}=\text{S}^{\oplus}-$	R ₁ ~ R ₁₀ = H	$\text{O}=\text{S}-$	1
8		2	0	PF ₆ [⊖]	$\text{O}=\text{S}^{\oplus}-$	R ₁ ~ R ₁₀ = H	$\text{O}=\text{S}-$	2
9		2	0	SbF ₆ [⊖]	$\text{O}=\text{S}^{\oplus}-$	R ₁ 及 R ₂ = -OCH ₃ R ₃ ~ R ₁₀ = 水素原子	$\text{O}=\text{S}-$	2
10		2	0	PF ₆ [⊖]	$\text{O}=\text{S}^{\oplus}-$	R ₁ ~ R ₁₀ = H	$\text{O}=\text{S}-$	2
11		2	0	SbF ₆ [⊖]	$\text{O}=\text{S}^{\oplus}-$	R ₁ ~ R ₁₀ = H	$\text{O}=\text{S}-$	2

【0056】

【表3】

17

No.	Ar	a	b	Z [⊖]	X		Y	n
					G [⊕]	R ₁ ~ R ₁₀		
12		2	0	SbF ₆ [⊖]	-S [⊕] -	R ₂ 及R ₈ = -OCH ₂ OH R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ , R ₅ , R ₆ , R ₇ , R ₉ , R ₁₀ = H	O=S-	2
13		3	0	PF ₆ [⊖]	-S [⊕] -	R ₁ ~ R ₁₀ = H	O=S-	3
14		2	0	SbF ₆ [⊖]	-S [⊕] -	R ₁ , R ₈ = -OCH ₂ CH ₂ O- R ₂ ~ R ₇ , R ₉ ~ R ₁₀ = 水素原子	O=S=O	2

本発明の硬化性組成物は、100重量部のカチオン重合性物質（A）に対して0.01~20重量部、より好ましくは0.1~10重量部の前記の式（1）で示されるスルホニウム塩またはスルホキシニウム塩（B）を必須の成分とするが、適当な割合は、カチオン重合性物質の性質やエネルギー線の種類、照射量、所望の硬化時間、温度、湿度、塗膜厚などさまざまな要因を考慮することによって決定される。カチオン重合性物質へのスルホニウム塩またはスルホキシニウム塩の溶解を容易にするた

18

め、あらかじめスルホニウム塩またはスルホキシニウム塩を溶剤類（例えば、プロピレンカーボネート、カルビトール、カルビトールアセテート、ブチロラクトン等）に溶解し使用することができる。本発明の硬化性組成物は、カチオン重合性物質及びスルホニウム塩またはスルホキシニウム塩を混合、溶解あるいは混練等の方法により調製することができる。

【0057】本発明の硬化性組成物は、紫外線等のエネルギー線を照射することにより0.1秒~数分後に指触乾燥状態あるいは溶媒不溶性の状態に硬化することができる。適当なエネルギー線としては、スルホニウム塩またはスルホキシニウム塩の分触を誘発するエネルギーを有する限りいかなるものでもよいが、好ましくは、高、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、殺菌灯、レーザー光などから得られる2000オングストローム~7000オングストロームの波長を有する電磁波エネルギーや電子線、X線、放射線等の高エネルギー線を使用する。エネルギー線への暴露は、エネルギー線の強度によるが、通常は0.1秒~10秒程度で十分である。しかし比較的に厚い塗装物についてはそれ以上の時間をかけるのが好ましい。エネルギー線照射後0.1秒~数分後には、ほとんどの組成物はカチオン重合により指触乾燥するが、カチオン重合反応を促進するために加熱を併用することもある場合によっては好ましい。

【0058】本発明の組成物には、さらにカチオン重合を損わない範囲で希釈のための溶剤や、改質のための非反応性の樹脂や（メタ）アクリル酸エステル化合物（例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸の反応物であるエポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステルポリ（メタ）アクリレート等のオリゴマーや、2-ヒドロキシ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等のモノマー等）を配合することができる。（メタ）アクリル酸エステル化合物を使用する場合には、光ラジカル重合開始剤（例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、アセトフェノンジメチルケタール、ベンゾイルメチルエーテル等）を使用するのが好ましい。また例えば、電気特性を改良する目的などのため有機カルボン酸や酸無水物を使用したり、あるいはゴム弾性をもたせるなどの目的でポリマーその他の可とう性プレポリマーを混合することができる。

【0059】本発明の組成物は、通常透明な液状として使用されるものであるが、用途によっては不活性な顔料、染料、充填剤、静電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調整剤、増感剤、促進剤、光安定剤等を混合して用いられる。本発明の組成物は金属、木材、ゴム、プラスチック

19

ク、ガラス、セラミック製品等に使用することができる。さらに本発明の具体的な用途としては、塗料、コーティング剤、インキ、レジスト、液状レジスト、接着剤、成形材料、注型材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止め剤等が挙げられる。

【0060】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中の部は、重量部である。

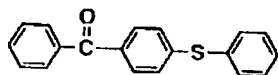
【0061】(式(1))で表されるスルホニウム塩の合成例)

実施例1

下記式で表されるジフェニルスルフィド化合物

【0062】

【化37】

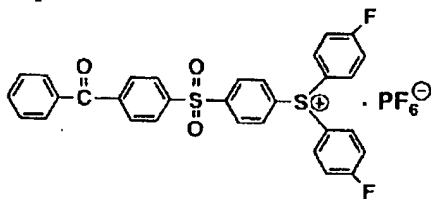


元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	54.02	54.05
水素	3.01	3.07
イオウ	9.27	9.32
リン	4.51	4.50
フッ素	22.03	22.08

この製造方法に基づいて、構造式

【0064】

【化38】



【0065】のスルホニウム塩を得た。

【0066】実施例2. 4-(p-クロロベンゾイル)

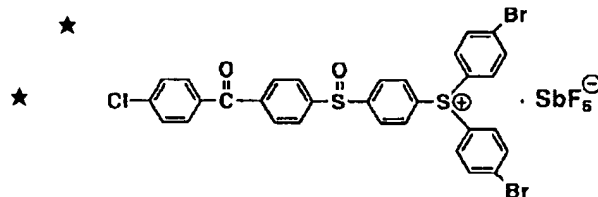
ージフェニルスルフィド32.5部、4,4'-ジプロ

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	40.49	40.46
水素	2.15	2.19
イオウ	7.01	6.97
アンチモン	3.83	3.85
フッ素	12.39	12.40
臭素	17.36	17.38
塩素	3.81	3.85

この製造方法に基づいて、構造式

【0067】

【化39】



50 【0068】のスルホニウム塩を得た。

20

*【0063】29部、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド23.9部、無水酢酸100部及びメタンスルホン酸398部を仕込み、80℃に加熱し、攪拌しながら約8時間反応を行ない、次いで、この反応混合物をNaPF₆の水溶液280部(水263.2部にNaPF₆16.8部を溶解したもの。)に少しずつ滴下し、析出した白色の固体をろ過、水で洗浄し、乾燥する。生成物の一部13.1部をブチロラクトン30部に溶解した。ついで30%過酸化水素4部を添加し、25℃で約18時間反応を行なった。ついで混合物を蒸留水200部に注入した。得られた粗生成物を水及びエチルエーテルで洗浄した。白色の固体が13部得られた。生成物の融点は、151~162℃で元素分析値は次のとおりであった。

※ム・ジフェニルスルホキシド36部、無水酢酸100部、及びメタンスルホン酸398部を仕込み、80℃で約8時間反応を行ない、次いで混合物をNaSbF₆の水溶液431.1部(水405.3部にNaSbF₆を26.8部を溶解したもの。)に少しずつ滴下し、析出した白色の固体をろ過、水で洗浄し乾燥した。生成物の一部18.0部をブチロラクトン30部に溶解した。ついで0℃に冷却し30%過酸化水素2部を添加し、0℃で24時間反応を行なった。ついで水200部に注入した。得られた粗生成物を水及びエチルエーテルで洗浄した。白色の固体が18部得られた。生成物の融点は115~124℃で元素分析値はつぎのとおりである。

★

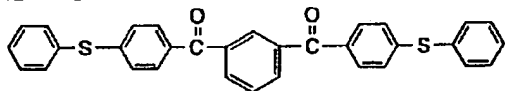
★

21

【0069】実施例3. 下記式で表されるジフェニルスルフィド化合物50.3部

【0070】

【化40】



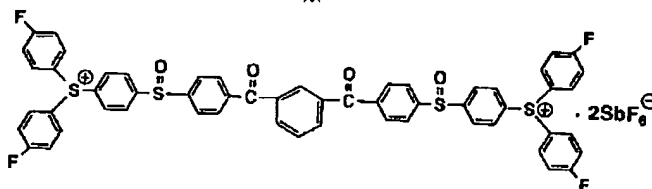
【0071】4,4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド47.6部、無水酢酸200部及びメタンスルホン酸79.6部を仕込み、80℃で約8時間反応させ、次い*10

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	46.37	46.41
水素	2.52	2.50
イオウ	8.82	8.86
アンチモン	16.78	16.82
フッ素	20.90	20.99

この製造方法に基づいて、構造式

【0072】

※【化41】

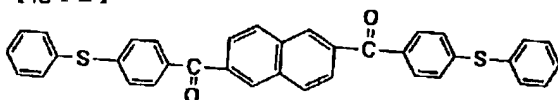


【0073】のスルホニウム塩を得た。

【0074】実施例4. 下記式で表されるジフェニルスルフィド化合物55.3部

【0075】

【化42】



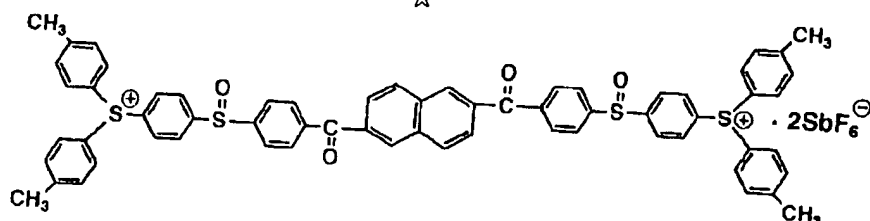
【0076】4,4'-ジメチルジフェニルスルホキシド46.1部、無水酢酸200部、及びメタンスルホン★

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	51.76	51.81
水素	3.39	3.40
イオウ	8.66	8.65
アンチモン	16.39	16.43
フッ素	15.34	15.38

この製造方法に基づいて、構造式

【0077】

☆【化43】



22

*で混合物をNaSbF₆の水溶液862.3部(水810.6部にNaSbF₆を51.7部を溶解したもの。)に少しずつ滴下し、析出した白色の固体をろ過し、水で洗浄し乾燥した。生成物の一部28.3をブチロラクトン65部に溶解した。ついで0℃に冷却し30%過酸化水素4部を添加し、0℃で24時間反応を行なった。ついで水200部に注入した。得られた粗生成物に水及びエチルエーテルで洗浄した。白色の固体が28.5部得られた。生成物の融点は157~165℃で元素分析値は次のとおりである。

★酸79.6部を仕込み、80℃で約8時間反応させ、次いで混合物をNaSbF₆の水溶液862.3部(水810.6部にNaSbF₆を51.7部を溶解したもの。)に少しずつ滴下し、析出した白色の固体をろ過し、水で洗浄し乾燥した。生成物の一部29部をブチロラクトン68部に溶解した。ついで0℃に冷却し、30%過酸化水素4部を添加し、0℃で24時間反応を行なった。ついで水200部に注入した。得られた粗生成物を水及びエチルエーテルで洗浄した。白色の固体が29部得られた。生成物の融点は190~202℃で元素分析値は次のとおりである。

23

【0078】のスルホニウム塩を得た。

【0079】(式(1)で表されるスルホキソニウム塩の実施例

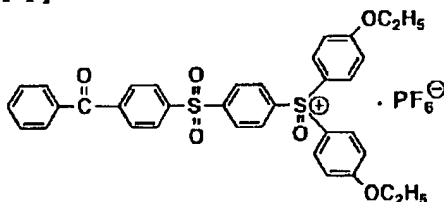
実施例5. 4-ベンゾイル-ジフェニルスルフィド29部、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド23.9部、無水リン酸100部及びメタンスルホン酸398部を仕込み、80℃で約8時間反応し、次いでこの反応混合物をNaPF₆水溶液280部(水263.2部にNaPF₆16.8部を溶解したもの。)に少しずつ滴下し、析出した白色の固体をろ過し、水で洗浄し乾燥する。生成物の一部70部、水酸化ナトリウム4部、エタノール200部を仕込み、室温で24時間反応し、その*

元素	実測値(重量%)
炭素	55.48
水素	4.10
イオウ	8.46
リン	4.10
フッ素	15.03

この製造方法に基づいて、構造式

【0080】

【化44】



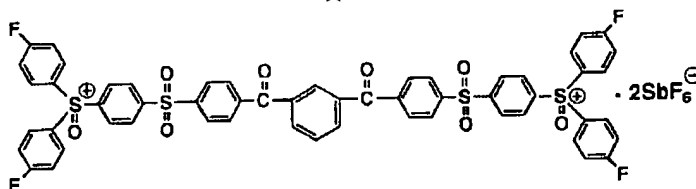
【0081】のスルホキソニウム塩を得た。

【0082】実施例6. 実施例3で得たスルホニウム塩※

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	44.47	44.44
水素	2.37	2.40
イオウ	8.41	8.48
アンチモン	15.95	16.10
フッ素	20.13	20.10

この製造方法に基づいて、構造式

【0083】



【0084】のスルホキソニウム塩を得た。

【0085】(組成物の実施例)

実施例7~12、比較例1, 2

表4に示す配合組成(数値は重量部である。)に従ってエネルギー線硬化性組成物を配合し、混合溶解した。これを、アルミテストパネル上に5μの厚さに塗布し高圧水銀灯(80w/cm)で8cmの路離から紫外線を照射し、硬☆50

24

*後、水中に注入し析出した白色の固体をろ過し、水で洗浄し乾燥する。生成物の一部7.1部、ジクロロメタン400部に溶解した。次いでp-トルエンスルホニクロライド47.6部を仕込み0℃に冷却し、この混合物に過酸化ナトリウム48.4部を水600部に溶解した水溶液を0℃を保ちながら約30分で滴下する。さらに同一温度で約2時間反応を行なった。その後、静置し、2層を分離するよう放置する。下層の有機層を集め、乾燥し、減圧下で濃縮する。得られた残渣を水およびエチルエーテルで洗浄し、白色の固体7.0部を得た。生成物の融点は135~143℃で元素分析値は次のとおりである。

計算値(重量%)
55.53
4.13
8.48
4.09
15.07

※11. 6部、ジクロロメタン400部に溶解した。次いでp-トルエンスルホニクロライド47.6部を仕込み、0℃に冷却し、この混合物に過酸化ナトリウム48.4部を水600部に溶解した水溶液を0℃を保ちながら約30分で滴下する。さらに同一温度で約2時間反応を行なった。その後、静置し、2層を分離するよう放置する。下層の有機層を集め、乾燥し、減圧下で濃縮する。得られた残渣を水およびエチルエーテルで洗浄し、白色の固体12.0部を得た。生成物の融点は195~204℃で元素分析値は次のとおりであった。

★【化45】

☆化させた。調整された組成物の透明性、保存安定性、接触乾燥性、硬化塗膜の光沢、臭気について試験した。それらの結果を表4に示す。

【0086】透明性: 組成物の透明性を目視判定した。

○・・・完全に透明である
△・・・わずかににごりあり
×・・・白ダクしている

25

××・・・すぐに分離する

保存安定性：組成物を40℃で3ヶ月間保存し、安定性を調査した。

○・・・全く変化していない

△・・・やや増粘している

×・・・ゲル化している

指触乾燥性：指触乾燥するまでの照射量(mJ/cm²)を測定した。光沢：指触乾燥するまでの照射量(mJ/cm²)を照射した後、硬化塗膜の表面を目視判定した。

○・・・光沢が良好である

26

*△・・・ややくもりがある

×・・・全く光沢がない

【0087】臭気：塗布面に1000mJ/cm²照射した後、硬化塗膜の表面の臭気を観察した。

○・・・全く臭気がない

△・・・わずかに臭気がある

×・・・臭気がある

××・・・臭気が強い

【0088】

10 【表4】

*

表4

	7	実 施 例					比較例	
		8	9	10	11	12	1	2
実施例1で得た光重合開始剤	1.5							
実施例2で得た光重合開始剤		1.5						
実施例3で得た光重合開始剤			1.5					
実施例4で得た光重合開始剤				1.5				
実施例5で得た光重合開始剤					1.5			
実施例6で得た光重合開始剤						1.5		
化合物1	* 1						1.5	
化合物2	* 2							1.5
セロキサイド2021	* 3	80	80	80	80	80	80	80
EHPE-3150	* 4	20	20	20	20	20	20	20
透明性	○	○	○	○	○	○	○	○
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○
指触乾燥性 (mJ/cm ²)	75	45	23	23	75	23	75	35
光沢	○	○	○	○	○	○	○	○
臭気	○	○	○	○	○	○	△	×

【0089】注 *1 化合物1：ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート

*2 化合物2：4, 4'-ビス〔ビスフェニルスルホニオ〕フェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェート

*3 セロキサイド2021：ダイセル化学工業（株）製、脂環式エポキシ樹脂

*4 EHPE-3150：ダイセル化学工業（株）製、脂環式エポキシ樹脂

※

30※【0090】表4の結果から明らかなように、本発明の光重合開始剤を含有した組成物は、相容性、保存安定性に優れ、透明で硬化性に優れ、硬化塗膜の光沢が良好であり、硬化塗膜の臭気も小さい。

【0091】

【発明の効果】本発明の光重合開始剤を含有したエネルギー線硬化性組成物は、相容性、保存安定性に優れ、透明で硬化性に優れ、硬化塗膜の光沢が良好で、硬化塗膜の臭気も小さく、優れた物性の硬化物をあたえる。